

## Adatok a talajok szervesanyaga termodifferenciális analizisének kérdéséhez

BÁLINT JOLÁN és TREIBER JÁNOS

*Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, (Románia)*

A kolozsvárkönyeki talajok agyagásványainak termodifferenciális analízise során azt tapasztaltuk, hogy a nyert görbéken a talajok szervesanyaga jól kivehető exoterm csúccsal jelentkezik [10]. A szervesanyag által előidézett effektus általában 200 és 600 C° között lép fel, alakja azonban a talajtípusoknak és szinteknek megfelelően változott (1. ábra).

Erre a jelenségre már több kutató felfigyelt, így Gorbunov [3], Grim és Rowland [4], Shigenori Aomine [6], Soveri [8], azonban a jelenségek magyarázatába mélyebbre nem hatoltak, csak általában annak a megállapítására szorítkoztak, hogy a talajok szervesanyaga, 200—600 C° közötti exoterm csúcsot eredményez.

A kérdés magyarázatában legmesszebbre Stefanovits [9] jut, aki a szervesanyag termodifferenciális hatását több talajtípus kivont, frakcionált humuszán és ismert körülmények között előállított preparátumon tanulmányozta: adja a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vel kezeltlen talaj, a Tyurin [11] féle I huminsav frakció, a Tyurin-féle II huminsav frakció, a kioldás után visszamaradó maradék, valamint különböző modell-anyagok termodifferenciális görbéit és megállapította, hogy a DTA görbék segítségével nemcsak az egyes talajtípusok különíthetők el egymástól szervesanyagaik alapján, hanem a termodifferenciális módszer a humifikáció folyamatának a vizsgálatára is alkalmas.

Stefanovits [9] szerint Widdela tőzeg humuszanyagait vizsgálva úgy találta, hogy annak termodifferenciális görbéje kettős csúcsot mutat, ami két anyag keverékére utal.

Stefanovits vizsgálataival párhuzamosan végeztük a talajok szervesanyagának termodifferenciális elemzésével kapcsolatos kísérleteinket s azok már befejezéshez közeledtek, amikor Stefanovits cikke megjelent. Kísérleteink így részint Stefanovits egyes megállapításait erősítik meg, részint a talajok termodifferenciális analizisével kapcsolatosan még meg nem oldott kérdéseket oldanak meg, illetve vetnek fel.

Elemzéseinket a Földvárnyé-Kliburszky [2] leírása alapján készült készüléken végeztük (felfűtési sebessége 100°/10'). Vizsgálatainkat két talajtípus szervesanyagán eszközöltük, a kolozsvári Szénafüvekről begyűjtött kilúgozott csernozjomén és a monostori erdő széléről származó másodlagos podzolén. A talajok szervesanyagának előkészítése a vizsgálatokra részint a Tyurin-féle frakcionált humusz analízis, részint a Tyurin-féle fulvosav elkülönítési módszer segítségével történt.

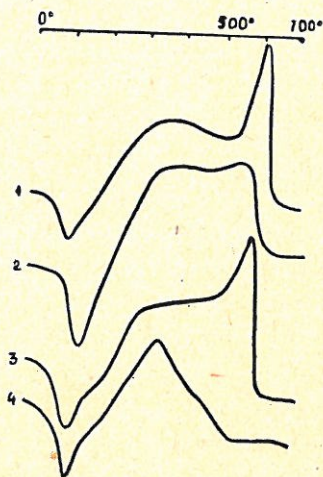
Az elemzések során megállapítottuk, hogy a talajok szervesanyagának a felépítésében részvevő *viaszgyanták* (bitumenek) 600 C°-nál éles csúccsal rendelkező széles alapú exoterm görbét adnak. (2. és 3. ábrák 1-es termogrammmjai). Ez a csúcs jól kivehető a degradált csernozjom A' szintjének, valamint a másodlagos podzol A<sub>1</sub> szintjének görbéi esetében (1. ábra 1., és 3. termogrammmjai). Amikor a degradált csernozjom A'' szintjének termodifferenciális analízise során nem észleltük ezt a csúcsot, a frakcionálás



eredményeként viaszgyantát csak elenyésző mennyiségben sikerült izolálni (1. ábra 2. termogrammjai).

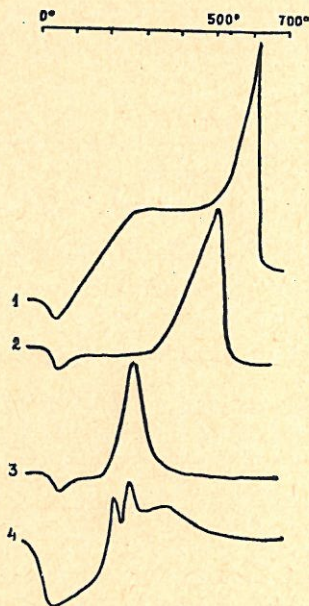
A huminsav 500 C° körül kicsúcsosodó exoterm görbével jelentkezik (2. és 3. ábra 2. termogrammjai). Stefanovits fentemlített cikkében hasonló megállapításra jut.

A fulvósav görbéje 180—300 C°-nál kicsúcsosodó exoterm görbét ad (2. és 3. ábra 3-as termogrammjai). Ajánlatosnak tartjuk a kivonás után rövid időn belül elvégezni az izolált fulvósav termodifferenciális analízisét, mivel annak anyaga átalakulást



1. ábra

1. Kilúgozott csernozjom A' szint. 2. Kilúgozott csernozjom A'' szint. 3. Másodlagos podzol A<sub>1</sub> szint. 4. Másodlagos podzol A<sub>2</sub> szint.



2. ábra

1. Viaszgyanta 0,03 g (kilúgozott csernozjom A' szint) 2. Huminsav 0,03 g (kilúgozott csernozjom A' szint) 3. Fulvósav 0,03 g (kilúgozott csernozjom A' szint) 4. Fulvósav 30 nap múlva

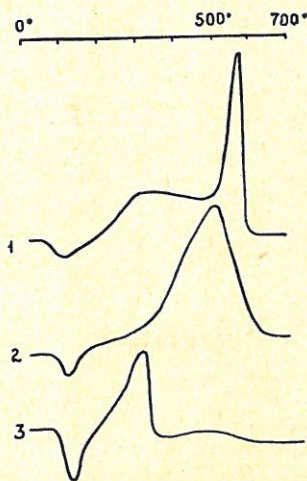
szenvet. Mint Kononova [5] rámutat arra: már Berzélius felhívta a figyelmet, hogy az általa krénsavnak nevezett vegyületcsoport izolált állapotban, a szabad levegő hatására apokrénsavvá alakul. Az átalakulást tükrözi valószínűleg a degradált csernozjom fulvósavának egy hónapi állás után készült termikus görbéje, amely alacsonyabb (250—300 C°) hőmérsékleten 2 csúcsú exoterm effektust eredményezett (2. ábra 4 termogrammjai).

A talaj legjellegzetesebb szervesanyag csoportjainak termodifferenciális görbéit ismerve, a talajok termogrammjainak alakjából következtethetünk azok szervesanyagának minőségére. Így pl. a kilúgozott csernozjom A' szintjének görbéje a huminsav, a fulvósav és a gyanták egyidejű jelenlétére utal (1. ábra 1-es termogrammjai). Ugyanez mondható el a másodlagos podzol A<sub>1</sub> szintjére vonatkozóan is (1. ábra 3-ik termogrammjai). A fulvósav és a huminsav görbéinek csúcsait összekötve a kilúgozott csernozjom A'' szintje termogrammjának exoterm szakaszára jellemző görbét nyerünk (1. ábra 2. termogrammjai). A másodlagos podzol A<sub>2</sub> szintjének görbéje viszont a fulvósav mennyiségének a növekedésére utal (1. ábra 4. termogrammjai).

A talajok termodifferenciális analízise felvetette a huminsav és fulvósav egymáshoz való viszonyának a kérdését is, éspedig e két specifikus szervesanyag csoport minőségi

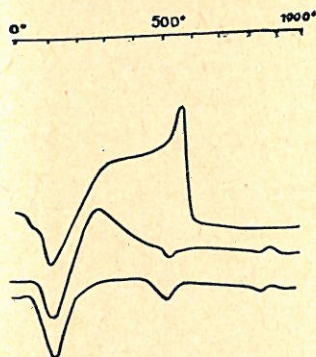


vonatkozásában. Amikor ugyanis a talajokat szervesanyaguk eltávolítása céljából  $H_2O_2$ -vel kezeltük, azt tapasztaltuk, hogy az eredeti és főleg huminsavtartalomra utaló termogramm előbb a nagyobbbrészt fulvósav tartalmú másodlagos podzol  $A_2$  szintjének termogrammjáéhoz válik hasonlónvá, csak nagyobb mennyiségű  $H_2O_2$ -vel való kezelés hatására tűnik el teljesen a szervesanyagra jellemző exoterm effektus (4. ábra).



3. ábra

1. Viaszgyanta 0,03 g (másodlagos podzol  $A_1$  szint) 2. Huminsav 0,03 g (másodlagos podzol  $A_1$  szint) 3. Fulvósav 0,03 g (másodlagos podzol  $A_1$  szint)



4. ábra

A másodlagos podzol  $A_1$  szintjének termogrammjai 1.  $H_2O_2$ -vel való kezelés nélkül 2.  $H_2O_2$ -vel kezelve (a szervesanyagok egy része elégett) 3. Hosszabb időn át kezelve  $H_2O_2$ -vel (a szervesanyagok teljesen elégtek)

állást tanúsítanak az oxidáló hatással szemben, mint a fulvósavak, vagy pedig a huminsavak részben fulvósavvá való átalakulásával is magyarázható.

A huminsavak fulvósavvá való átalakulásának kérdését Forsyth [1] már 1947-ben felveti. A huminsav hidrolízise útján sikerült fulvósavat izolálnia. A későbbi irodalomban azonban ebben a vonatkozásban csak Forsythra való utalást találunk.

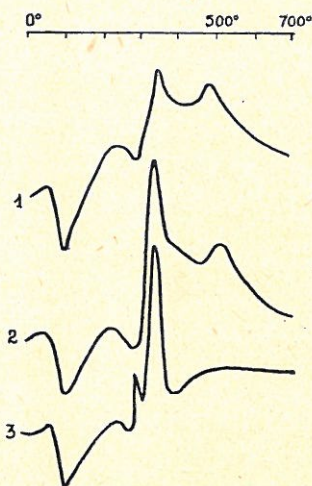
E kérdést, tisztázása céljából több oldalról próbáltuk megközelíteni.

A kilúgozott csernozjom  $A''$  szintjének huminsavát növekvő mennyiségű  $H_2O_2$ -vel kezeltük. 2 ml  $H_2O_2$ -vel kezelt 0,05 g huminsav esetében a huminsav 500  $^{\circ}C$ -nál tetetző görbéje helyett a termodifferenciális analízis során kétszűcsű görbét nyertünk 330, illetve 470  $^{\circ}C$ -nál jelentkező csúcsokkal (5. ábra 1-es termogrammját). Azonos mennyiségű huminsavat 4 ml.  $H_2O_2$ -vel kezelve a termogramm az első csúcs javára módosul, mely élesen kiemelkedik, míg a második csúcs eltörpül (5. ábra 2. termogrammja). Tovább emelve 6 ml-re a  $H_2O_2$  mennyiségét, a 330  $^{\circ}C$ -nál fellépő kihangsúlyozott csúcs után a görbe csak lassan emelkedő jelleget mutat, második csúcs azonban nem észlelhető a további szakaszon. Viszont a 280  $^{\circ}C$ -nál megjelent kisebb exoterm effektus már a fulvósav átalakulásának eredeti szakaszát jelzi (5. ábra 3. termogrammja). Még nagyobb mennyiségű  $H_2O_2$  hatására a huminsav termikus görbéje jellegtelené válik.

Más oldalról törekedve kérdésünk megoldására, elkészítettük és termodifferenciális analízisnek vetettük alá a kilúgozott csernozjom  $A''$  szintjéből kivont huminsav és



fulvósav keverékét. A keverék görbéje egy kétszcúszú, a  $H_2O_2$ -vel kezelt huminsav görbéjéhez hasonló jellegű 310, illetve 500 °C-nál tetéző görbe (6. ábra 1-es termogrammjára). Ennek 30 nap után elkészített termogrammján a fulvósav ugyancsak két csúccsal jelentkezett (6. ábra 2-es termogrammjára). Valószínű tehát, hogy a fulvósavban egy átalakulási folyamat indul meg.



5. ábra

1. Huminsav 0,05 g (kilúgozott csernozjom A' szint) + 2 ml  $H_2O_2$  2. Huminsav 0,05 g (kilúgozott csernozjom A' szint) + 4 ml  $H_2O_2$  3. Huminsav 0,05 g (kilúgozott csernozjom A' szint) + 6 ml  $H_2O_2$

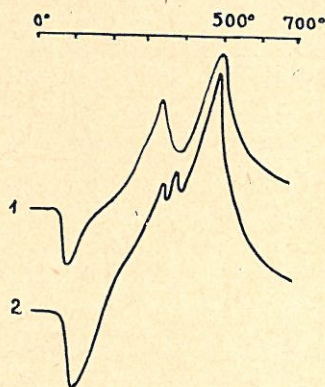
A huminsav lebomlásának kérdéséhez szorosan kapcsolódik a humuszanyagoknak a szántott talajokban végbemenő átalakulásának problémája. Amint arra Sm a r a n d a c h e [7] is rámutatott, a talajok szántott rétegében művelés hatására a humuszanyagok minősége is megváltozik. Így a művelés hatására a huminsav-fulvósav-arány az alsóbb szintekhez viszonyítva a fulvósav javára eltolódik. Ezt az eltolódást a huminsav fokozottabb mérvű eloxidálódásának tulajdonítják. Felvetődik azonban a kérdés, hogy a huminsav-fulvósav-aránynak, ehhez a fulvósav javára történő eltolódásához nem járul-e hozzá a huminsav részben fulvósavvá való átalakulása? Ennek a fontos kérdésnek a megoldása további kutatásra vár.

### Összefoglalás

Összefoglalva tehát kísérleteink eredményeit megállapíthatjuk, hogy a talaj különböző szervesanyag csoportjai jól meghatározott termodifferenciális görbét adnak. A talaj bitumenek 600 °C-nál kicsúcsosodó görbével jelentkeznek. A talaj specifikus szervesanyagai közül a huminsavakra 500 °C körüli, míg a fulvósavakra 300 °C körüli exoterm effektusok jellemzők.

A huminsavnak megfelelő mennyiségű  $H_2O_2$ -vel történő kezelése után készített termodifferenciális görbéje a fulvósav termogrammjához válik hasonlóvá, ami a huminsavnak fulvósavvá való részbeni átalakulására utal.

Érkezett: 1958. december 8.



6. ábra

1. Huminsav 0,02 g + 0,02 g fulvósav 2. Ugyanaz 30 nap múlva



## Irodalom

- [1] Forsyth, W.: Studies on the more soluble complexes of soil organic matter. Biochem. J. 41. No. 2. 1947.
- [2] Földváry-Vogl, M. & Kliburszky, B.: Neue grundsätzliche Gesichtspunkte zur Theorie und Praxis der Differentialthermoanalyse, Acta Geologica Hung. 2. 215. 1954.
- [3] Gorbunov, N. & Surügina, E. A.: Krivie nagrevanija mineralov vetrocsajusihsja v pocsvah i porodah, Pocsvovedenie. 367—373. 1950.
- [4] Grim, R. E. & Rowland, R. A.: Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. Am. Min. 27. 1942.
- [5] Kononova, M. M.: Problema pocsvennovo humusza i szovremennje zadaci evo izucszenia. Izd. Akad. Nauk. SSSR. Moszkva. 1951.
- [6] Shigenori Aomine & Naganori Yoshinaga: Clay minerals of some well-drained volcanic ash soils in Japan. Soil Science. 79. 349—358. 1955.
- [7] Smarandache, E.: Rolul acizilor humusului in procesele de solificare. Buletin Stiintific. 3. Nr. 3. 1951.
- [8] Soveri, U.: Differential thermal analysis of some quaternary clays of Fennoscandia. Ann. Acad. Sci. Fennicae. A. 3. No. 23. 103. 1950.
- [9] Stefanovits, P.: Humuszanyagok vizsgálata DTA görbék alapján. Agrokémia és Talajtan. 6. 129—136. 1957.
- [10] Treiber, J. & Bálint, J.: Date de analiza termodiferentiala asupra citorva tipuri de soluri din imperjururile Clujului. (Sub tipar).
- [11] Tyurin, I. V.: Raboti po organiceszeszkomü vesztvü pocsvi. Trudi pocsvennovo Instituta im Dokucsaeva. 38. Izd. Akad. Nauk. SSSR. Moszkva. 1951.

## ДАННЫЕ К ВОПРОСУ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМАЛЬНОГО АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ

Е. Балинт и Е. Трейбер  
Университет им. Бояи, Клуж (Румыния)

### Резюме

При изучении гумусовых веществ черноземных и вторичных подзолистых почв около гор. Клуж, методом дифференциально-термального анализа, удалось выявить три характерных группы органических веществ. На кривых Д. Т. А. битумы дают экзотермические реакции при 600°, гуминовая кислота при 500°, а фульвокислота при 280—300°. Соотношение этих фракций хорошо характеризует органическое вещество почвы.

При окислении гуминовой кислоты с помощью перекиси водорода получаются кривые Д. Т. А., похожие на кривые фульвокислот. Это явление объясняется частичным превращением гуминовой кислоты в фульвокислоту.

Рис. 1. 1. Горизонт А' выщелоченного чернозема. 2. Горизонт А'' выщелоченного чернозема. 3. Горизонт А<sub>1</sub> вторичного подзола. 4. Горизонт А<sub>2</sub> вторичного подзола.

Рис. 2. 1. Битум 0,03 гр. (горизонт А' выщелоченного чернозема). 2. Гуминовая кислота 0,03 гр. (горизонт А' выщелоченного чернозема). 3. Фульвокислота 0,03 гр. (горизонт А' выщелоченного чернозема). 4. Фульвокислота через 30 дней.

Рис. 3. 1. Битум 0,03 гр. (горизонт А<sub>1</sub> вторичного подзола). 2. Гуминовая кислота 0,03 гр. (горизонт А<sub>1</sub> вторичного подзола). 3. Фульвокислота 0,03 гр. (горизонт А<sub>1</sub> вторичного подзола).

Рис. 4. 1. Термограмма горизонта А<sub>1</sub> вторичного подзола без обработки с Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>. 2. При обработке с Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> (часть органического вещества сожжена). 3. При длительной обработке с Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> (органические вещества полностью сожжены).

Рис. 5. 1. Гуминовая кислота 0,05 гр. (горизонт А' выщелоченного чернозема) + 2 мл. Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>. 2. Гуминовая кислота 0,05 гр. (горизонт А' выщелоченного чернозема) + 4 мл. Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>. 3. Гуминовая кислота 0,05 гр. (горизонт А' выщелоченного чернозема) + 6 мл. Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>.

Рис. 6. 1. Гуминовая кислота 0,02 гр. + фульвокислота 0,02 гр. 2. То же через 30 дней.



# Contributions à la question de l'analyse thermique différentielle de la matière organique des sols

J. BÁLINT et J. TREIBER  
Université J. Bolyai, Cluj, (Roumanie)

## Résumé

En examinant par la méthode de l'analyse thermique différentielle les matières humiques de sols chernozem et podzologique secondaire des environs de Cluj les auteurs ont pu démontrer la présence de trois groupes caractéristiques de matières organiques. Sur les courbes ATD les résines-cires donnent une réaction exotherme à 600 °C, l'acide humique à 500°, tandis qu'à 280—300° ce sont les acides fulviques qui présentent cette réaction. Avec rapport de ces fractions l'on peut bien caractériser la matière organique du sol.

En oxydant par l'eau oxygénée l'acide humique les courbes ATD ont donné des résultats pareils à l'acide fulvique. Cela peut s'expliquer par la transformation partielle de l'acide humique en acide fulvique.

*Fig. 1.* 1. Chernozem lessivé hor. A' 2. Chernozem lessivé hor. A''. 3. Podzol secondaire hor. A<sub>1</sub>. 4. Podzol secondaire hor. A<sub>2</sub>.

*Fig. 2.* 1. Résine-cire 0,03 g (chernozem lessivé hor. A'). 2. Acide humique 0,03 (chernozem lessivé hor. A'). 3. Acide fulvique 0,03 g (chernozem lessivé hor. A'). 4. Acide fulvique après 30 jours.

*Fig. 3.* 1. Résine-cire 0,03 g (podzol secondaire hor. A<sub>1</sub>). 2. Acide humique 0,03 g (podzol secondaire hor. A<sub>1</sub>). 3. Acide fulvique 0,03 g (podzol secondaire hor. A<sub>1</sub>).

*Fig. 4.* Termogrammes de l'horizon A<sub>1</sub> du sol podzologique secondaire. 1. Non traité par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 2. Traité par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (une partie de la matière organique a brûlé). 3. Traité par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour un temps plus long (la matière organique a complètement brûlé).

*Fig. 5.* 1. Acide humique 0,05 g (chernozem lessivé hor. A') + 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 2. Acide humique 0,05 g (chernozem lessivé hor. A') + 4 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 3. Acide humique 0,05 g (chernozem lessivé hor. A') + 6 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

*Fig. 6.* 1. Acide humique 0,02 g + acide fulvique 0,02 g. 2. Le même après 30 jours.